

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02109261 A**

(43) Date of publication of application: 20 . 04 . 90

(51) Int. Cl.

**H01M 4/52****H01M 4/24**

(21) Application number: 63262047

(22) Date of filing: 18 . 10 . 88

(71) Applicant: **YUASA BATTERY CO LTD**(72) Inventor: **HASEGAWA KEIICHI  
OSHITANI MASAHIKO**(54) **ACTIVE MATERIAL FOR NICKEL ELECTRODE,  
NICKEL ELECTRODE, AND ALKALINE BATTERY  
USING THIS ELECTRODE**

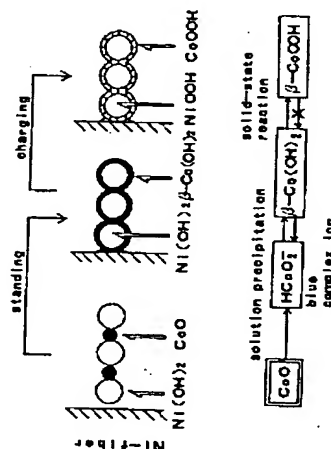
additive.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To prevent formation of  $\gamma$ -NiOOH with a less-poisonous additive by adding a specified amount of magnesium to nickel hydroxide powder active material so as to meet a specific condition in the crystal of nickel hydroxide and to increase the density of nickel hydroxide.

**CONSTITUTION:** When high density nickel hydroxide powder whose inner pore volume is minimized is used, a large amount of  $\gamma$ -NiOOH is produced. If different kind of ions, especially magnesium ions exist in the crystal of nickel hydroxide, crystal distortion arises and the formation of  $\gamma$ -NiOOH is decreased. When 1-3wt.% magnesium is added to nickel hydroxide powder active material, magnesium forms solid solution in the crystal of nickel hydroxide and the growth of internal transition pores having a pore radius of 30 $\text{\AA}$ ; or less is retarded, and the total pore volume is controlled to 0.05ml/g or less. The density of nickel hydroxide powder is increased, and the formation of high density  $\gamma$ -NiOOH is prevented with a less-poisonous



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-109261

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月20日

H 01 M 4/52  
4/24

Z

8222-5H  
8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全14頁)

⑮ 発明の名称 ニッケル電極用活物質及びニッケル電極とこれを用いたアルカリ電池

⑯ 特 願 昭63-262047

⑰ 出 願 昭63(1988)10月18日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 圭 一 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑲ 発 明 者 押 谷 政 彦 大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

⑳ 出 願 人 湯浅電池株式会社 大阪府高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

ニッケル電極用活物質及びニッケル電極とこれを用いたアルカリ電池

2. 特許請求の範囲

- (1) 水酸化ニッケル粉末活物質にマグネシウム1〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にあり、且つ細孔率が30以上の内部浸透細孔の構造を有し、更に金細孔密度を0.05<sup>cm</sup>以下に制御したことを特徴とするニッケル電極用活物質。
- (2) 多孔性の副アルカリ性金属炭酸塩板を電極体とし、水酸化ニッケル粉末活物質にマグネシウムを1〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にあるニッケル電極用活物質を主成分とするペーストを支持したことを特徴とするニッケル電極。
- (3) 水酸化ニッケル及び少量のマグネシウムを含む添加剤が、それらの硫酸塩水溶液を

出発原料とし、苛性ソーダもしくは苛性カリウム及び硫酸アンモニウムによりpH11〜13に調整された水溶液中で析出させた特許請求の範囲第1項記載のニッケル電極用活物質。

- (4) マグネシウムを固溶状態で含有する水酸化ニッケル活物質粉末に、アルカリ電解液に溶解しコバルト錯イオンを生成するコバルト化合物を5〜15wt%の範囲で添加し、且つそのコバルト化合物粉末が活物質粉末と固溶状態にある特許請求の範囲第2項記載のニッケル電極。

- (5) マグネシウム以外に少量のコバルトが固溶状態で共存する特許請求の範囲第2項記載のニッケル電極。

- (6) 導電性付加剤を含まずコバルト化合物添加剤によってのみニッケル結晶と活物質間の導電性が保たれた特許請求の範囲第2項記載のニッケル電極。

- (7) 特許請求の範囲第2項記載のニッケル電極を用い化成することなく電極に組み立て、電

普通は反応後1日以上放置しコバール化合物系  
添加剤を完全に溶解・析出させた後に初充電  
することを特徴とするアルカリ電池。

### 5. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、ニッケル電解用活性物質及びニッケル  
電極とこれを用いたアルカリ電池に関するもの  
である。

#### 従来技術とその問題点

一般にニッケル電極を正極として用いたアル  
カリ電池は、純粋式電極と称し、ニッケル粉末  
を多孔質基材に焼結した多孔質基に水酸化ニッ  
ケルを充満させたものである。この方式の電極  
は、充放電工程を何度も繰り返し使用に耐性で  
あり、コストが高い。しかも、用いる基材の多孔  
度が制限されるため、活性物質の充満密度が低く、  
電極のエネルギー密度  $400 \text{ mAh/cc}$  程度の電極  
しか製造できない。

これを改良する試みとして、非純粋式電極の  
開発が広く行われている。例えば、水酸化コバ

- 3 -

ルスの製造に伴い、市販ニッケルとして  $600 \text{ mAh/cc}$  程度の高エネルギー密度が要求されてい  
る。これに対応するためには、基材の多孔度に  
限界があることから、水酸化ニッケル粉末その  
ものを高密度化する必要がある。高密度水酸化  
ニッケル粉末は、最新のペースティング法  
の原料の一部として用いられている。その製造  
法は純粋ニッケルあるいは炭酸ニッケルを苛  
性塩のアンモニア水溶液中に溶解させ、ニッケ  
ルアンミン錯イオンとして安定化させ、水酸化  
ナトリウム水溶液を加えながら、電極内部に空  
孔が閉鎖しないように徐々に水酸化ニッケルと  
して析出させるものである。

この方式では、従来の中和法の如き、無効な  
析出を行なわないために、投与が少なく、結  
晶性の高い（細孔密度が少ない）高密度な水酸  
化ニッケルとなる。

しかしこの特殊な物質に、この粉末をその  
まゝ電解用活性物質材料として用いるには、いく  
つかの問題点を有している。

- 5 -

1. 水酸化ニッケル粉末に導電性付加剤と  
して、20重量%のグラファイト粉末を混合し、  
シート状にした後、熱処理であるニッケル板に  
圧着して電極とする。この導電性付加剤そのも  
のは電極の容量に与えないため、容量密度が  
低下し、且つグラファイトの分解による副反応  
が多量に生成する。このために、密閉型ニッケ  
ルカドミウム電池の如く、電解液量の少ない電  
池には使用できない。上記欠点を克服するべく、  
95%の高多孔度の金属粉砕基質を用いたベー  
スト式ニッケル電極が開発化されつつある。但  
し電極は、硫酸ニッケル加水溶液と水酸化ナトリ  
ウム水溶液から作製された水酸化コッケル粉末  
活性物質に、活性物質導電性のネットワークを形  
成する0.001mm程度の細孔を形成し、カルボキシニ  
ルセルローズを水に溶解した粘着剤を加えペース  
ト状にして焼結基質に充満して作製される。この方  
式の電極は、純粋式電極に比べ安価であり、エ  
ネルギー密度も  $500 \text{ mAh/cc}$  と高い。

しかし、近年のボータブルニッケル電池

- 4 -

例えば、水酸化ニッケル電極の充放電反応は、  
水酸化ニッケルの結晶内をプロトンが自由に移  
動することによって起る。ところが、水酸化ニ  
ッケルの結晶性化に伴って結晶が緻密になるた  
め、結晶内のプロトン移動の自由さが限定され  
る。しかも比表面積の減少により電極密度が降  
下し、高次酸化物  $\gamma\text{-NiOOH}$  が多量に生成する  
ようになり、2次反応及び電極の膨張と密着  
不良並びに寿命特性の悪化あるいは利用率低下  
といった現象をひき起こす。電極の致命的因子  
であるニッケル電極の  $\gamma\text{-NiOOH}$  生成に伴う膨  
張問題は、高密度  $\beta\text{-NiOOH}$  から低密度  $\gamma\text{-NiOOH}$   
への密度変化に起因するものである。 $\gamma\text{-NiOOH}$   
の生成防止に有効な手段として、本発  
明者は既に少量のカドミウムの水酸化ニッケル  
への固着性添加剤を見出したが、公衆の見地よ  
りカドミウム以外の有効な添加剤が望まれてい  
る。

#### 発明の目的

本発明は、水酸化ニッケル粉末をより高密度

- 5 -

化し、更に高濃度化に伴う $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>の生成を生成の少ない添加剤によって抑制し、高濃度化すると共に、添加剤の利用効率を向上させたニッケル電解用添加剤及びニッケル電極と、これを用いたアルカリ電池を提供することを目的とする。

#### 発明の即効

本発明は、水酸化ニッケル粉末添加剤にマグネシウムを1〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にあり、且つ細孔半径が50 Å以上の粒子内静電移動の発現を抑制し、更に全孔容積を0.05cc/g以下に制御したことを特徴とするニッケル電解用添加剤である。

又、多孔性の耐アルカリ性金属酸化物を電極とし、水酸化ニッケル粉末添加剤にマグネシウムを1〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化ニッケルの結晶中で固溶状態にあるニッケル電解用添加剤を主成分とするペーストを充満したことを特徴とするニッケル電池である。

— 7 —

一に、利用率を増大させる作用がある。この反応メカニズムを第1図にモデル化して示した。モデル図で示すように、この反応の重要な点は添加剤を溶解させ、無電極ニッケル析出と添加剤を供給させるところにある。

#### 実施例

以下、本発明における詳細について実施例により説明する。

従来ニッケルに少量の既知マグネシウムを加えた水溶液に硫酸アンモニウムを添加し、ニッケル及びマグネシウムのアンミン錯イオンを形成させる。

この液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下しながら激しい攪拌を行い、徐々に銅イオンを分解させてマグネシウムの固溶体化した水酸化ニッケル粒子を析出させる。この時水酸化ナトリウム水溶液はpH 11〜13程度の強いアルカリ濃度とし、温度は40〜50℃の範囲で徐々に析出させる。析出液のpHによって、様々な粒の水酸化ニッケル粒子が得られる。

— 9 —

内部細孔容積を最小限にした高濃度水酸化ニッケル粉末の集合、高次酸化物 $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>が多量に生成する。しかしながら異相金属イオン錯にマグネシウムイオンを水酸化ニッケルの結晶中に包摂すると結晶に歪を生じるため、プロトンの動きに自由さが抑えられ、利用率の向上及び $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>の生成を減少する作用があることを見いだした。

一般にはマグネシウムの添加はニッケル電極に悪影響を及ぼすといわれていたが、1〜3wt%の微量添加であれば、非常に高濃度な電極が得られることが明らかになった。

一方、水酸化ニッケルの結晶外においては、コバルト化合物添加剤を溶解させ、無電極と水酸化ニッケル粒子間を $\text{HCOO}_2^-$ — $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>反応によって架橋させた膜に充電する。しかる後に、充電と等しい電気化学的酸化によって $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>→ $\text{O}_2$ 反応によって、導電率の高いオキシ水酸化コバルトに酸化し無電極ニッケル析出と水酸化ニッケル粒子間の電子の流れをスムーズ

— 8 —

第2図に組成が水酸化ニッケルのみからなる粉末の内部細孔容積と $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>生成時のpH依存性の関係を示した。

内部細孔容積は低いpHほど少なく、より高濃度な粉末になる。一方、 $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub>は低いpHほど生成しやすい傾向にある。二つの因子を満足させる領域は、全々の実験点に供されたハッチングで示したpH 11付近から13付近に跨る領域である。

第3図に細孔容積と比表面積の関係を示した。析出液のpHを変えることによって水酸化ニッケルの細孔容積が変化した。同時に比表面積も変化した。A〜Eが水酸化ニッケルのみで、Fが3wt%のマグネシウムを固溶状態で添加したものであり、Gは従来法による水酸化ニッケルのみのものである。

尚、従来法とは、pH 14以上の高濃度アルカリに水酸化ニッケル粒子を析出したものである。

いずれも比表面積の増大に伴い粒子内部の細

— 10 —

孔容積が増大する傾向を示している。即ち、比表面積と細孔容積の間には相関関係があり、マグネシウム添加の有無に関係なく細孔容積の少ない高密度活性炭は、比表面積が少ない。

第4図に浸漬法による水酸化ニッケルと本発明によるマグネシウム添加高密度水酸化ニッケル活性炭の細孔区分の比較を示した。

従来法による水酸化ニッケルFは、距離ニッケル塩水溶液を50℃、 $\text{pH}=14.5$ の高濃度マホリ溶液中に浸下し析出させたものである。

G粒子は、約 $66\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積、細孔半徑 $15\sim100\text{\AA}$ の幅広い範囲に於り多量に存在する。その細孔容積は、 $0.136\text{cc/g}$ と粒子容積( $0.41\text{cc/g}$ )の $30\sim40\%$ にも達し、かなり空隙の大きい粒子である。一方、本発明のマグネシウム添加高密度水酸化ニッケルFは、その容積が $0.028\text{cc/g}$ と小さく、G粒子の比表面積にすぎない。これは、F粒子がG粒子よりも $20\sim30\%$ 高密度であるということである。即ち、所定質量数が高密度であるためには、できるか

-11-

比表面積 $66\text{m}^2/\text{g}$ の水酸化ニッケル粉末を用いて作製した電池についての質量条件と所物質利用効率の関係を示した。浸漬法ニッケル形成の重要な過程である放電条件は、高濃度電解液及び高濃度極ど短期間で高い利用率の得られる本を示しており、且つ溶解した $\text{CoO}$ が有効に作用していることを示している。これは添加剤の溶解析出による均一分散性(より完全なネットワーク形成)に起因している。

第6図に適切な設置条件下での各種水酸化ニッケルと所物質利用効率の関係を示した。活性炭組成が水酸化ニッケルのみから成るA~Gは、比表面積と所物質利用率の間に比例関係が存在する。この事実は、高い所物質利用率を得るためには高い比表面積が必要であることを示している。従って、前述の比表面積と細孔容積の関係より、より高い所物質利用率を得るためには、より大きい細孔容積を持つ、つまり高密度活性炭の方が良いことを意味しているから、充満として電極の高エネルギー密度化は別れないこと

-13-

より比表面積、及び細孔容積が小さなものでなければならぬことを示している。これらの水酸化ニッケル粉末に、マホリ電解液に溶解し $\text{Co(II)}$ 陽イオンを生成する少量のコバルト化合物、 $\text{CoO}$ 、 $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ 、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ あるいは酢酸コバルト等の粉末を配合した。しかる後、1%のカルボキシニールセルローズの溶解した水溶液を加えて流動性のあるペースト液を作製した。このペースト液を多孔度95%の耐アルカリ炭素基質、例えばニッケル酸塩基板上に所定量充填させ、乾膜型ニッケル電極とした。

活性炭利用効率並びに充放電による $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成率を知るために、このニッケル電極を正極とし、対極としてクロム電極をポリプロピレン不織布セパレータを介して固定して、比量1.27の水酸化カリウム水溶液を電解液として投入した。電解液投入後、電極は添加剤であるコバルト化合物を消費電位で溶解させ、水酸化ニッケル粉末組成を調整させるために、各種条件で試験した。第5図に添加剤として $\text{CoO}$ を用い、

-12-

になる。所物質利用率が理論値に近いことから、要求される $800\text{mAh/cc}$ のエネルギー密度を満たす高密度所物質粉末の細孔容積は、 $0.05\text{cc/g}$ 以下でなければならず、そのとき細孔容積と相対関係にある比表面積は $15\sim50\text{m}^2/\text{g}$ である。しかしながら、水酸化ニッケルの粉末中に少量のマグネシウムを添加したFは、比表面積が小さいにもかかわらず、従来粉末Gと変わらない高い利用率を示している。従来粉末に比べ高密度粉末が、同一体積基板により多く充填できるため極単位体積あたりのエネルギー密度は、従来粉末Gが $504\text{mAh/cc}$ 、高密度粉末Fが $820\text{mAh/cc}$ と高密度粉末Fが従来粉末Gよりも20%程度高い値を示している。

所物質の高密度化による比表面積の減少により、電解液から炭素基質プロトンの出入口が縮小するわけであるが、マグネシウムを添加することによって水酸化ニッケル結晶に堅固な構造を付与することにより、固相でのプロトン移動がスムーズになったものと考察される。即ち、利用率はプロトン

-14-

の移動量を意味していると言える。これは、粒子の比表面積と結晶内部（図部）での酸化反応の二つの因子に支配されており、結晶が同一の場合は、比表面積に支配され、結晶が異なる場合は内部に支配されるものと考察される。活物質が反応するためには電極体から活物質粒子表面にスムーズに電子を移動させる必要があり、上述した短く高抵抗態（水酸化ニッケルに溶解することなく粒子表面に存在）にある導電性を持った  $\text{CoOOH}$  粒子のネットワークが不可欠である。このネットワークをつくる  $\text{CoO}$  添加剤については、添加量を増加させると、活物質利用率も増加する。しかし、添加剤そのものは、導電性に寄与するのみで実際には放電しないため、板状エネルギー密度は、15%程度より低下する傾向を示している。

1C の高電流密度で充電し、充電末期の板状における  $\gamma\text{-NiOOH}$  生成量と活物質利用率の関係の相関関係を X 線解析により調べた。X 線回折ピークを第 8 図に示す。

-15-

効率と電極の厚み変化の関係を示した。 $\gamma\text{-NiOOH}$  生成量が高いほど板厚が大きく増加している。つまり高効率な電極を得ようとするには  $\gamma\text{-NiOOH}$  の生成を抑える必要があり、この点でもマグネシウム添加は非常に効果のあることがわかる。

また、従来法の場合は、マグネシウムを 1wt% 以上添加すると水酸化ニッケルと溶解した水酸化マグネシウムの層が出現したが、本発明であるところでは数%まで溶解しないことが各種相分析によって明らかになった。更に、マグネシウムの多量添加は、第 12 図に示されるように、水酸化ニッケルの酸化電位を負にシフトし、酸化生成電位との電位差を小さくするため、充電中における水酸化ニッケルの酸化反応と酸素発生反応の割合が充電初期から遅くなり、いわゆる充電受け入れ性能が悪化する。更に溶解したマグネシウムは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  となり充放電反応をも阻害する。従って、第 8、9、11 図に示されるように 0.5~3 wt% 添加におけ

-17-

第 9 図に示す如く、水酸化ニッケルの結晶中にマグネシウムを固溶状態で添加すれば、添加量の増加に伴い  $\gamma\text{-NiOOH}$  の生成量が減少することがわかる。

マグネシウムの  $\gamma\text{-NiOOH}$  の生成を抑制する効果は、水酸化ニッケルの製造方法、すなわち析出方法によっても影響され、第 10 図に示される如く、従来法で析出した場合と異なっている。特に本発明の場合、従来法に比較し充電末期に存在している可逆性の悪い  $\gamma\text{-NiOOH}$  の内、30~50% が放電できることに特徴がある。このことにより、充電電の繰り返しによる  $\gamma\text{-NiOOH}$  の蓄積をより防止でき、電極の長寿命化を図ることができる。このように、固溶体化した添加剤の効果は、活物質析出条件によって変化する。しかし、少なくとも本発明のマグネシウム添加においては、従来の高濃度アルカリ水溶液中で析出させるよりも薄いアルカリ水溶液中で析出させる方が優れていることがわかる。

第 11 図に高電流密度における  $\gamma\text{-NiOOH}$  生

-16-

る  $\gamma\text{-NiOOH}$  生成防止効果が大きく見えるのは、活物質が充放電されていないためであり、これを裏付けるように第 13 図において 0.5wt% 以上の添加で活物質利用率の改善が図られる。

$\gamma\text{-NiOOH}$  を多量に生成する、マグネシウムを含まない高電流密度での場合、第 14 図のように 2 段階電圧となるが、マグネシウム添加高電流密度では  $\gamma\text{-NiOOH}$  生成が防止されておりこのようなことはない。また、マグネシウム添加により、充電の早急段階、活物質である  $\text{NiOOH}$  の還元電位が負にシフトすることがわかる。過去、ニッケル電極添加剤において酸化還元電位の異なる方向へのシフトはあまり報告された例がなく、これはマグネシウム添加の大きな特徴であるといえる。このため、マグネシウム添加剤の電極利用率を正確に用いた電極を作製した場合、放電電圧の高い電極を得ることができる。

このような酸化還元電位のシフトについて詳しい説明はなされていないが、前述のように、マグネシウムを添加することで水酸化ニッケル

-18-

結晶内に空を飽和し、プロトンの固相内拡散がスムーズになったものと推察される。

このマグネシウムの効果は、他の炭酸元素例えばコバルトが固相状態で共存していても同じ効果を示す。第15図は、荷物質、充放電速度及び荷物質利用率の関係を示したものである。マグネシウムとコバルトの両者を同等量添加したBにおいては、マグネシウム単独添加のEより満充電(約4.5V)での充電速度の向上が認められた。また、図19図に示されるように、従来粉末に添加されたことのあるカドミウムにもマグネシウム添加と同様γ-NiOOH生成防止の効果があつた。

第16図にCoOOHのネットワークを形成させる添加剤について、荷物質利用率の関係を示した。

荷物質利用率の順位が $\text{CoO} > \alpha\text{-Co}(\text{OH})_2 > \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ になる理由は、電解液への溶解性に関与すると考えられる。即ち、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の割合、電解液は電解液状態で酸化され、

-19-

即ち、荷物質粉末と充電電圧との導電性ネットワーク( $\text{CoOOH}$ )は、作製された電極中で形成されることが不可欠である。つまり、予め荷物質粒子表面に形成しても、粒子間の接点が不完全になることを示している。従って、電極を電極として組み立てた後にCoO粉末の溶解と析出をおこなわせる工程が必要である。

CoO添加剤を用いて本発明により作製された電極は、導電性付加剤を用いずとも単一円筒加工型によって運動効率に高い利用率に達することにより、例えば、セラファイト粉末を導電性付加剤とする電極のように、酸化分解による有害な放電副生成物がなく、密閉型ニッケル-カドミウム電池の正極に用いることが出来る。

尚、上記実施例において、高価として金銀触媒電極を示したが、これらに限定されるものではない。更に、マグネシウムの添加効果は、本発明の教示以外にも、結晶性の高い水酸化ニッケル粒子に対しては、同様認められるもの

-21-

色の溶解性の低い $\text{Co}(\text{OH})_3$  (もしくは $\text{CoHO}_2$ であらわされる)が形成されにくく、一方、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ の場合、 $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を促進するため $\text{Co}(\text{OH})_3$ がより形成されにくい。CoOの割合、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ がまったく形成しないために最も優れた添加剤といえる。より具体的には、溶解速度の点より、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を用いた原料に200~300℃の高温不活性雰囲気下にて加熱生成させた結晶化度の低いものが好ましい。

水酸化ニッケルを $\text{HCoO}_2^-$ イオン中に浸漬し、同時に水酸化コバルトを析出させた粉末をペースト充填した電極は、CoO粉末を混合した電極よりも利用率が劣り、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 粉末を混合した電極程度であった。更に、オキシ水酸化ニッケル粉末の表面に導電性のCoOOH層を形成させた粉末(具体的には、CoO粉末を混合した電極を充放電した後、電極から電極液であるニッケル電解液を除きしたもの)をペースト充填した電極は、利用率が悪い。

-20-

である。

発明の効果

上述した如く、本発明は水酸化ニッケル粉末をより高純度化し、更に高濃度化に伴うγ-NiOOHの生成を毒性の少ない添加剤によって防止し、寿命向上するとともに、荷物質の利用率を向上させ、且つ放電電位の低いコバルト電極用荷物質及びニッケル電極とこれを用いたアルカリ電池を提案することが出来るので、その工業的価値は極めて大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、コバルト化合物の溶解-析出過程のモデル図である。

第2図は、析出溶解PHと粒子内部細孔容積及びγ-NiOOHの生成率との相関を示した図である。

第3図は、水酸化ニッケル粒子の比表面積と細孔容積の関係を示した図である。

第4図は、従来の水酸化ニッケル粉末と本発明の高濃度水酸化ニッケル粉末の細孔分布の

-22-



曲線を示した図である。

第5図は、設置条件と活物質利用率の関係を  
示した図である。

第6図は、水酸化ニッケルの種類と活物質利  
用率の関係を示した図である。

第7図は、CoO添加量と活物質利用率、脈衝  
体積あたりのエネルギー密度との関係を示した  
図である。

第8図は、各種マグネシウム添加割合で粉末  
活物質の充電末期のX線回折ピークである。

第9図は、マグネシウム添加量と $\gamma$ -NiOOH  
の生成量の関係を示したものである。

第10図は、各種水酸化ニッケルの充電末期  
における $\gamma$ -NiOOHの生成比率を示した図で  
ある。

第11図は、各種添加剤を含む活物質を用い  
た電解を充電した時の $\gamma$ -NiOOH生成率と電  
極厚み増加率を示した図である。

第12図は、各種マグネシウム添加電極の充  
電電位特性である。

第13図は、マグネシウム添加量と活物質利  
用率の関係を示した図である。

第14図は、各種マグネシウム添加電極の放  
電電位特性である。

第15図は、活物質、充放電密度及び活物質  
利用率の関係を示した図である。

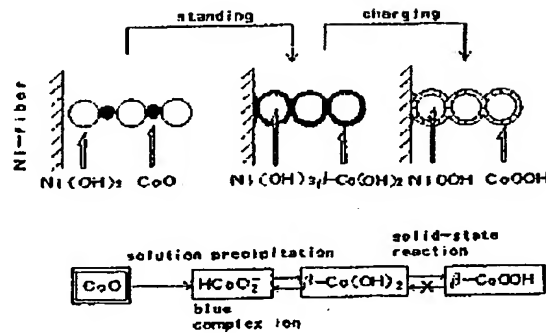
第16図は、各種コバルト化合物は添加と活  
物質の利用率との関係を示した図である。

出願人 三菱電機株式会社

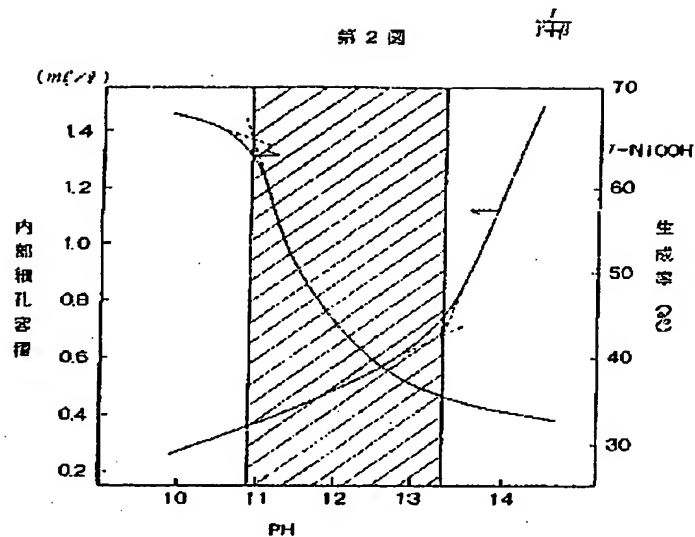
-23-

-24-

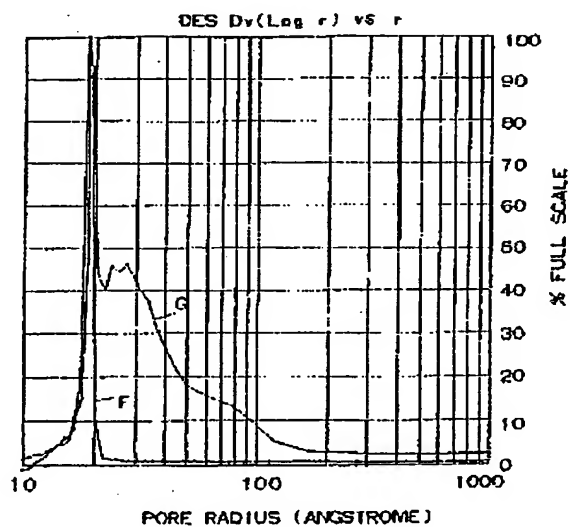
第1図



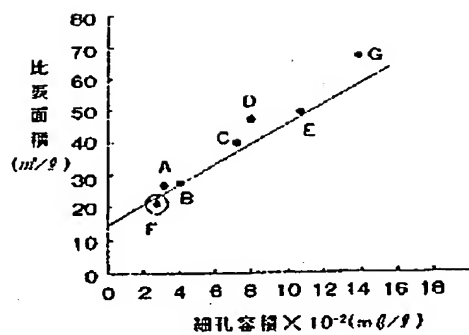
第 2 圖



第 4 圖



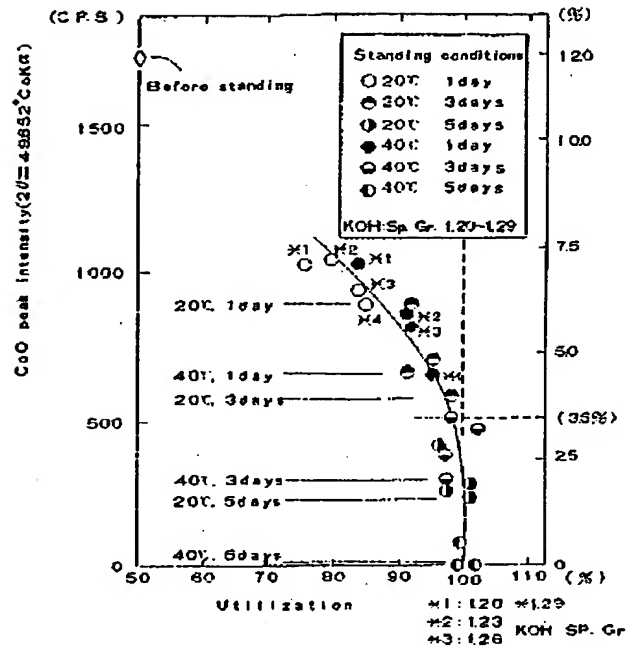
第 3 圖



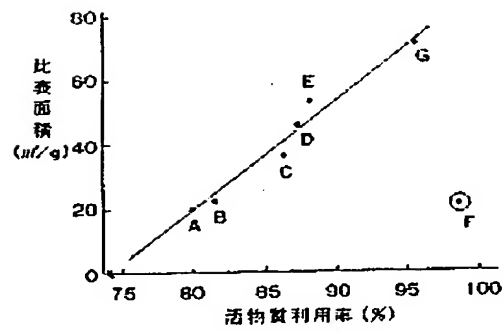
B. E. T. Area Total pore Volume

	$m^2/g$	$ml/g$
G	66.28	0.136
F	21.25	0.028

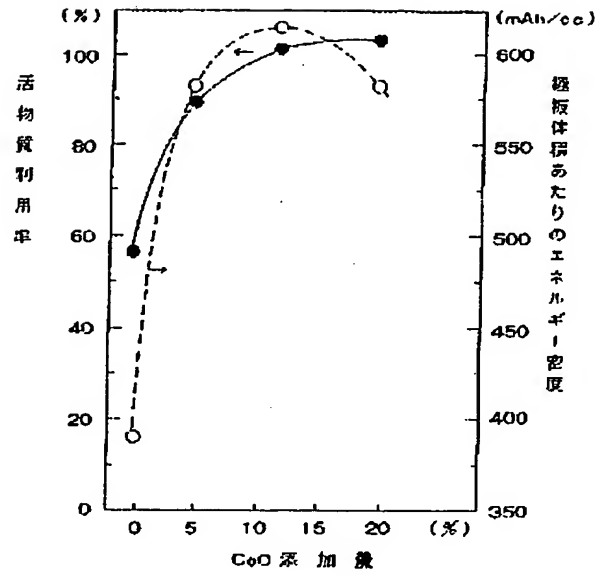
第 5 圖



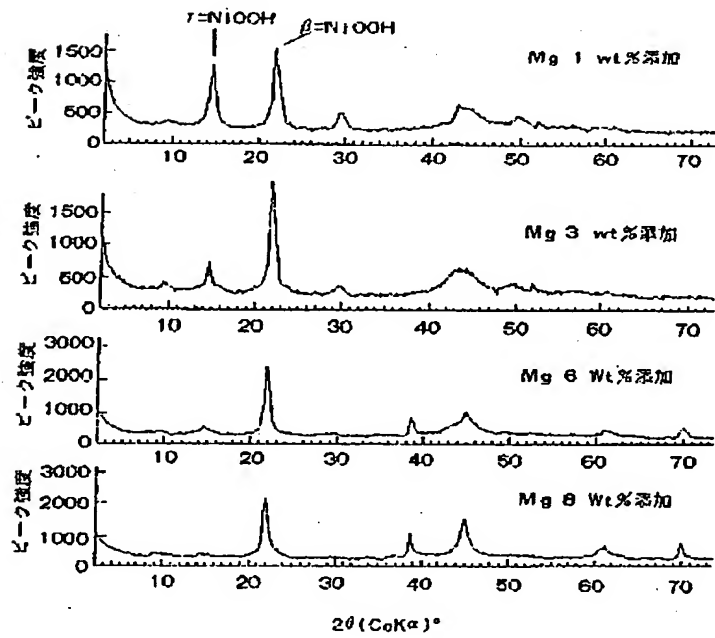
第 6 圖



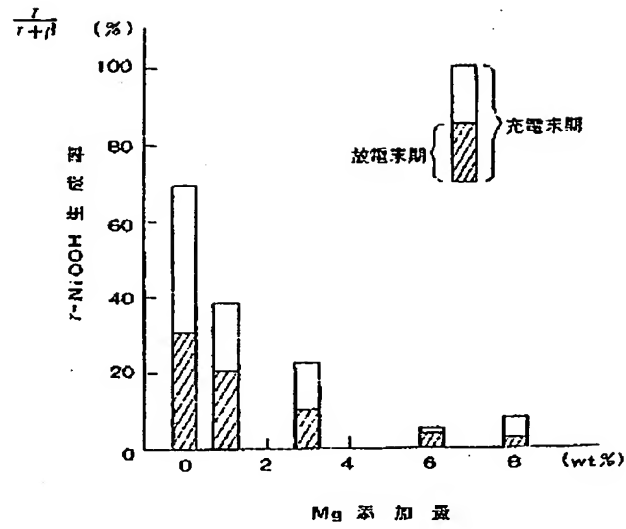
第 7 図



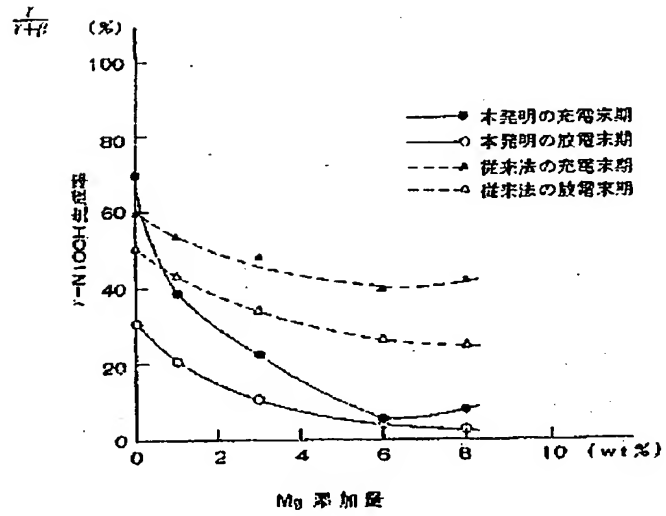
第 8 図



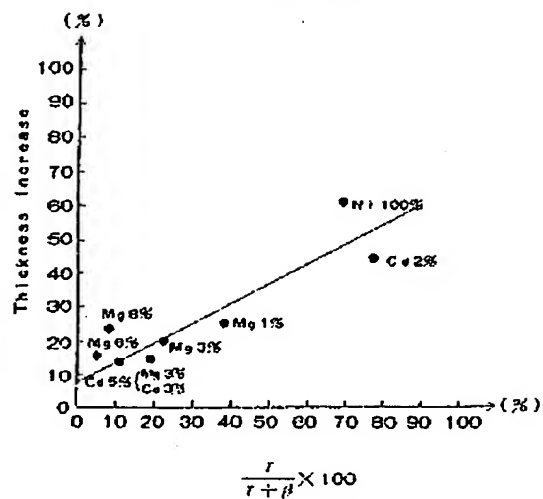
第 9 図



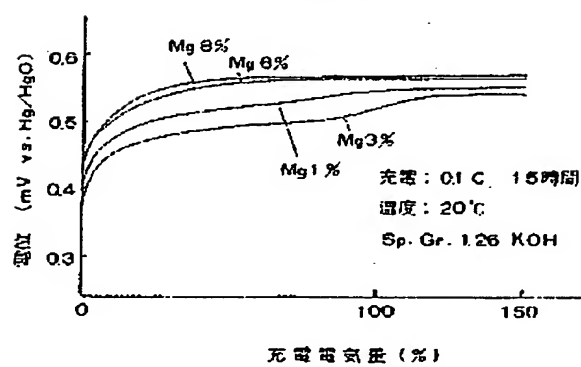
第 10 図



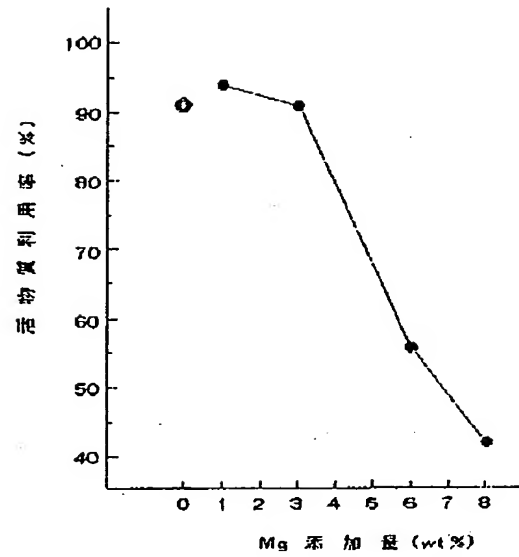
第 11 圖



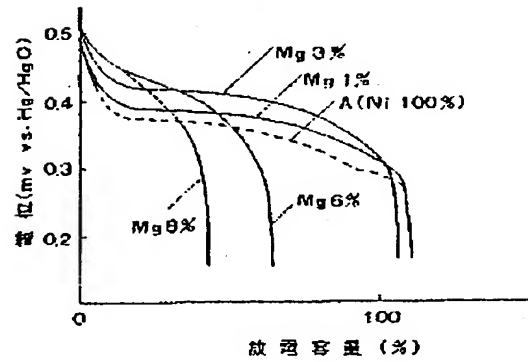
第 12 圖



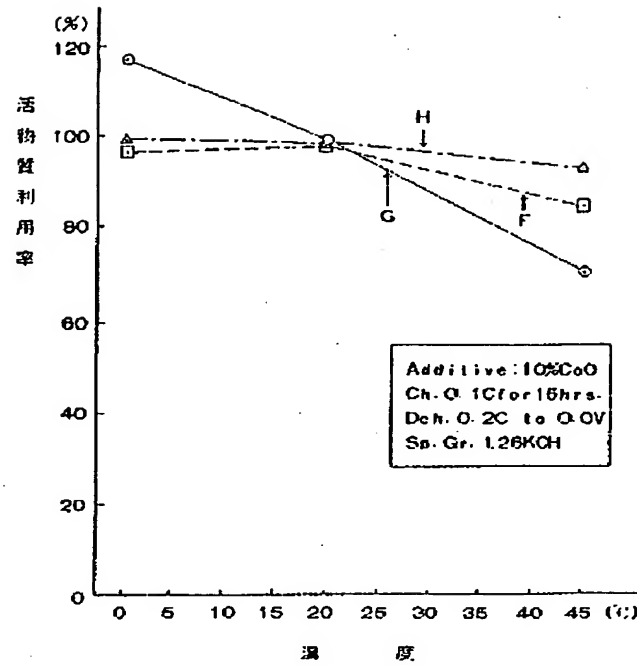
第 13 圖



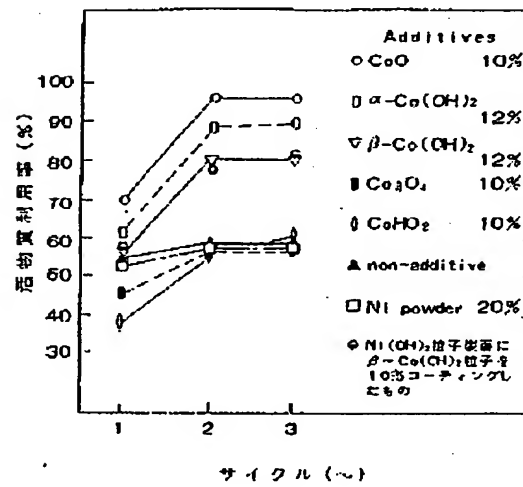
第 14 圖



第 15 図



第 16 図





特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 63 年特許願第 262047 号(特開平  
2-109261 号, 平成 2 年 4 月 20 日  
発行 公開特許公報 2-1093 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 1 (1)

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
H01M 4/52 4/24		8222-4K Z-8222-4K

1) 特許請求の範囲を下記の如く訂正する。

- (1) 水酸化ニッケル粉末活物質にマグネシウム  
1〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化  
ニッケルの結晶中で固溶状態にあり、且つ細  
孔半径が30人以上の内部遷移細孔の発達を  
阻止し、更に全細孔容積を0.05cc/g以下に制  
御したことを特徴とするニッケル電極用活物  
質。
- (2) 耐アルカリ性金属多孔体を電極とし、水  
酸化ニッケル粉末活物質にマグネシウムを1  
〜3wt%添加し、該マグネシウムが水酸化ニ  
ッケルの結晶中で固溶状態にあるニッケル電  
極用活物質を主成分とするペーストを充填し  
たことを特徴とするニッケル電極。
- (3) 水酸化ニッケル及び少量のマグネシウムを  
含む活物質粉末が、それらの酸塩基水溶液を  
由発原料とし、苛性ソーダもしくは苛性カリ  
ウム及び硫酸アンモニウムによりPH1〜  
1.3に調整された水溶液中で析出させた特許  
請求の範囲第1項記載のニッケル電極用活物

平成 4. 1. 14 発行

自発手続補正審

平成3年9月12日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示  
昭和63年 特許願 第262047号
2. 発明の名称  
ニッケル電極用活物質及びニッケル電極と  
これを用いたアルカリ電池
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
番 569 電話 (0726) 75-5847  
住所 大阪府高槻市城西町6番6号  
名称 668 酒造電池株式会社  
代表者 酒 造 隆 久  
4. 補正命令の日付 平成 年 月 日  
5. 補正により増加する発明の数 0  
6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄  
と発明の詳細な説明の欄  
7. 補正の内容 別紙のとおり



特許庁  
3.9.17

- 質。
- (4) マグネシウムを固溶状態に含有する水酸化  
ニッケル粉末活物質粉末に、アルカリ電解液に溶  
解しコバルト陽イオンを生成するコバルト化  
合物を5〜15wt%の範囲で添加し、且つそ  
のコバルト化合物粉末が活物質粉末と固溶状  
態にある特許請求の範囲第2項記載のニッケ  
ル電極。
- (5) マグネシウム以外に少量のコバルトが固溶  
状態で共存する特許請求の範囲第2項記載の  
ニッケル電極。
- (6) 導電性付加剤を含まずコバルト化合物添加  
剤によってのみ耐アルカリ性金属多孔体と活  
物質間の通電性が保たれた特許請求の範囲第  
2項記載のニッケル電極。
- (7) 特許請求の範囲第2項記載のニッケル電極  
を用い化成することなく電池に組み立て、電  
解液注液後1日以上放置しコバルト化合物添  
加剤を完全に溶解一再析出させた後に初充電  
することを特徴とするアルカリ電池。」

平成 4. 1. 14 発行

- 2) 明細書第1頁第15行目の「多孔性の耐アルカリ性全玻璃基板」を「耐アルカリ性全玻璃体」に訂正する。
- 3) 同第11頁第7行目の「一比較を示した。」を「一比較を空素吸着等温線の吸附側より算出して示した。」に訂正する。
- 4) 同第15頁第11行目の「このネットワーク」の前に「第7図にC.O添加量と熱物質利用率、振振体積あたりのエネルギー密度との関係を示した。」を追加する。

以 上